



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 197 51 630 A 1**

(51) Int. Cl.⁶:

A 01 N 25/00
C 08 B 37/00

DE 197 51 630 A 1

(21) Aktenzeichen: 197 51 630.0
(22) Anmeldetag: 21. 11. 97
(43) Offenlegungstag: 27. 5. 99

(71) Anmelder:

Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:

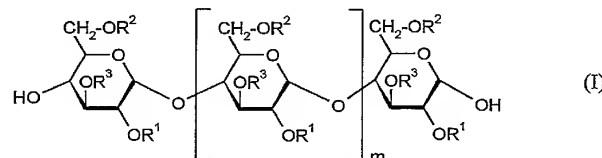
Wulff, Günter, Prof. Dr., 40699 Erkrath, DE; Steinert, Andreas, 40764 Langenfeld, DE; Andersch, Wolfram, Dr., 51469 Bergisch Gladbach, DE; Stenzel, Klaus, Dr., 40595 Düsseldorf, DE; Hölters, Jürgen, Dr., 51375 Leverkusen, DE; Priesnitz, Uwe, Dr., 42657 Solingen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Inklusionskomplexe aus modifizierten Kohlenhydraten und agrochemischen Wirkstoffen

(57) Neue Inklusionskomplexe aus

A) modifizierten Kohlenhydraten der Formel



in welcher
R¹, R², R³ und m die in der Beschreibung angegebenen
Bedeutungen haben,
und

B) agrochemischen Wirkstoffen,
ein Verfahren zur Herstellung der neuen Komplexe und
deren Verwendung als Pflanzenbehandlungsmittel.

DE 197 51 630 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Inklusionskomplexe aus modifizierten Kohlenhydraten und agrochemischen Wirkstoffen, ein Verfahren zur Herstellung der neuen Komplexe und deren Verwendung zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen.

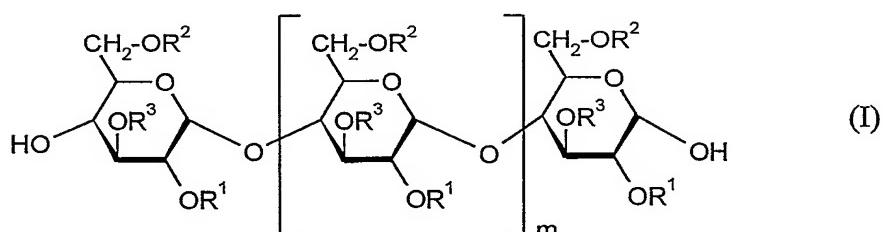
Es ist bereits bekannt geworden, daß Inklusionskomplexe aus nativer Stärke und agrochemischen Wirkstoffen zur Versorgung von Pflanzen mit agrochemischen Wirkstoffen eingesetzt werden können (vgl. WO-A 92-00 140 und WO-A 95-17 815). Die Wirksamkeit dieser Zubereitungen ist aber nicht immer befriedigend.

Es wurden nun neue Inklusionskomplexe aus

10

A) modifizierten Kohlenhydraten der Formel

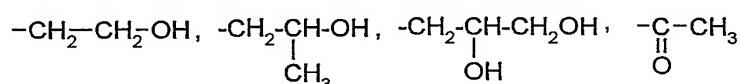
15



20

in welcher
R¹, R² und R³ für Wasserstoff oder einen Rest der Formel

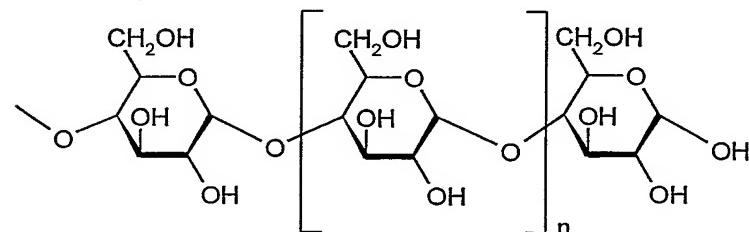
25



30

oder $-\text{CH}_2\text{COOH}$ stehen und
R² auch für eine Glucosekette der Formel

35



40

stehen kann, worin

n für ganze Zahlen von 0 bis 500 steht,

45

wobei aber mindestens einer der Reste R¹, R² und R³ pro Kette nicht für Wasserstoff steht,
und

m für ganze Zahlen von 10 bis 10 000 steht,

und

B) agrochemischen Wirkstoffen

50

gefunden.

Weiterhin wurde gefunden, daß sich die erfindungsgemäßen Inklusionskomplexe herstellen lassen, indem man

55

- modifizierte Kohlenhydrate der Formel (I)
- mit agrochemischen Wirkstoffen

60

in Gegenwart von Wasser und gegebenenfalls in Gegenwart eines mit Wasser mischbaren organischen Verdünnungsmittels umgesetzt.

Schließlich wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Inklusionskomplexe sehr gut als Pflanzenbehandlungsmittel geeignet sind.

65

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Inklusionskomplexe bei der Behandlung von Pflanzen eine wesentlich bessere Wirksamkeit als Komplexe aus nativer Stärke und agrochemischen Wirkstoffen, welches die konstitutionell ähnlichen, vorbekannten Zubereitungen gleicher Wirkungsrichtung sind.

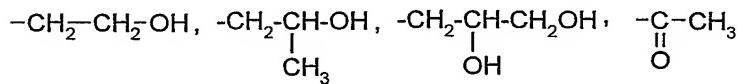
Der Einsatz der erfindungsgemäßen Inklusionskomplexe als Pflanzenbehandlungsmittel ist mit einer Reihe von Vorteilen verbunden. So sind die agrochemischen Wirkstoffe in der komplexierten Form stabiler gegen photochemischen Abbau und oxidative Zersetzung als in nicht komplexierter Form. Außerdem wird im Vergleich zu den nicht komplexier-

DE 197 51 630 A 1

ten Zubereitungen eine Wirkungssteigerung erzielt.

Bei den erfundungsgemäßen Stoffen handelt es sich um Inklusionskomplexe aus modifizierten Kohlenhydraten der Formel (I) und agrochemischen Wirkstoffen. Hierunter sind Substanzen zu verstehen, in denen die agrochemischen Wirkstoffe in Hohlräumen von helixartig aufgebauten Kohlenhydraten der Formel (I) eingeschlossen sind.

Als modifizierte Kohlenhydrate kommen bevorzugt Verbindungen der Formel (I) in Frage, in denen R¹, R² und R³ für Wasserstoff oder einen Rest der Formel



5

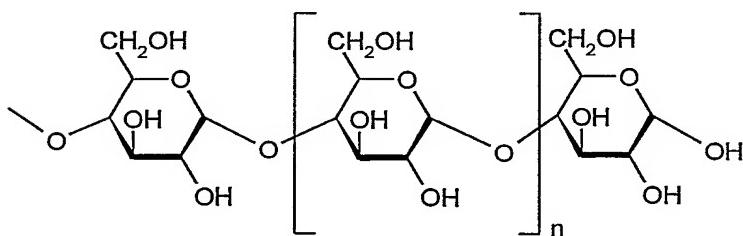
10

oder

-CH₂-COOH stehen und

15

R² auch für eine Glucosekette der Formel



20

25

stehen kann, worin

n für ganze Zahlen von 0 bis 500 steht,

30

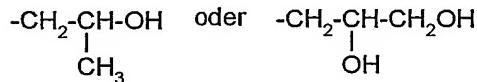
wobei aber mindestens einer der Reste R¹, R² und R³ pro Kette nicht für Wasserstoff steht,
und

m für ganze Zahlen von 100 bis 10.000 steht.

Eine besonders bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Formel (I) sind modifizierte Amylosen. Hierunter sind Kohlenhydrate der Formel (I) zu verstehen, in denen

35

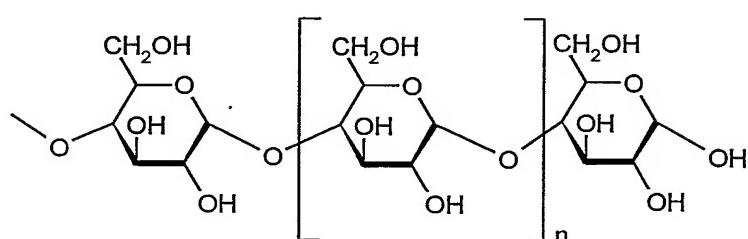
R¹, R² und R³ für Wasserstoff oder einen Rest der Formel



40

stehen und

R² auch für eine Glucosekette der Formel



45

50

stehen kann, worin

n für ganze Zahlen von 0 bis 500 steht,

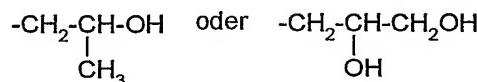
55

wobei aber mindestens einer der Reste R¹, R² und R³ pro Kette nicht für Wasserstoff steht,
und

m für ganze Zahlen von 500 bis 5 000 steht.

Eine weitere Gruppe besonders bevorzugter Verbindungen der Formel (I) sind modifizierte Maltodextrine. Hierunter sind Kohlenhydrate der Formel (I) zu verstehen, in denen
R¹, R² und R³ für Wasserstoff oder einen Rest der Formel

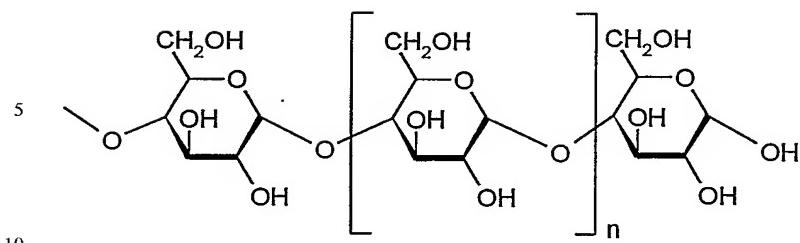
60



65

stehen und

R² auch für eine Glucosekette der Formel



stehen kann, worin

n für ganze Zahlen von 0 bis 500 steht,

wobei aber mindestens einer der Reste R¹, R² und R³ pro Kette nicht für Wasserstoff steht,

15 und

m für ganze Zahlen von 10 bis 1 000 steht.

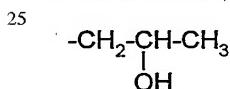
In den modifizierten Kohlenhydraten der Formel (I) liegt der Substitutionsgrad, also der Anteil derjenigen Gruppen, in denen R¹, R² und R³ von Wasserstoff verschieden sind, zwischen 0,05 und 100%. Bevorzugt sind derartige Verbindungen mit geringen Substitutionsgraden. Besonders bevorzugt sind modifizierte Kohlenhydrate der Formel (I), in denen auf 2 bis 30 Glucose-Einheiten nur einer der Reste R¹, R² und R³ nicht für Wasserstoff steht.

20 Als Beispiele für modifizierte Kohlenhydrate der Formel (I) seien die folgenden Substanzen genannt.

Modifizierte Amylose aus Markerbsen, also eine Verbindung der Formel (I), in der

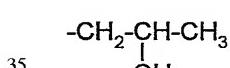
m durchschnittlich für 900 steht und

3% der Reste R¹, R² und R³ für



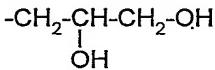
stehen.

30 Modifizierte Amylose aus Markerbsen, also eine Verbindung der Formel (I), in der m durchschnittlich für 900 steht und 8% der Reste R¹, R² und R³ für



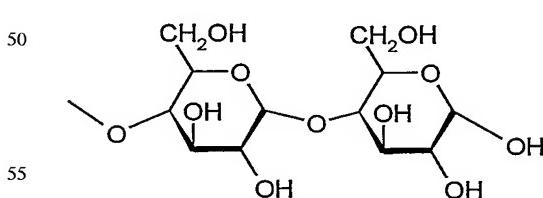
stehen.

Modifizierte Amylose aus Markerbsen, also eine Verbindung der Formel (I), in der m durchschnittlich für 900 steht und 6% der Reste R¹, R² und R³ für



45 stehen.

Modifiziertes Maltodextrin aus Kartoffeln, also eine Verbindung der Formel (I), in der m durchschnittlich für 50 steht und 8% der R²-Reste für



stehen.

Die modifizierten Kohlenhydrate der Formel (I) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. Makromol. Chem. 193, 1071-1080 (1992)).

Unter agrochemischen Wirkstoffen sind im vorliegenden Zusammenhang alle zur Pflanzenbehandlung üblichen Substanzen zu verstehen. Vorzugsweise genannt seien Fungizide, Bakterizide, Insektizide, Akarizide, Nematizide, Herbizide, Pflanzenwuchsregulatoren und Pflanzennährstoffe.

Als Beispiele für Fungizide seien genannt:

65 2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoromethyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2, 6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoximino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxychinolinsulfat; Methyl-(E)-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino-[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]-acetat; 2-Phenylphenol

DE 197 51 630 A 1

(OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol;	
Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate;	
Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram;	5
Dichlorophen, Diclobutrazol, Dichlofuanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithon, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon; Edisenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol;	
Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentihydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxy, Furmeccyclox;	10
Guazatine;	
Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol;	
Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprodion, Isoprothiolan;	
Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung;	15
Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxy, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil;	
Nickeldimethylthiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol;	
Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin;	20
Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon;	
Quintozen (PCNB);	
Schwefel und Schwefel-Zubereitungen;	
Tebuconazol, Tecloftalam, Technazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamiid, Tricyldazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol;	25
Validamycin A, Vinclozolin;	
Zineb, Ziram;	
8-tert.-Butyl-2-(N-ethyl-N-n-propyl-amino)-methyl-1,4-dioxa-spiro-[4,5]decan,	30
N-(R)-(1-(4-Chlorphenyl)-ethyl)-2,2-dichlor-1-ethyl-3-t-methyl-1r-cyclopropancarbonsäureamid (Diastereomerengemisch oder einzelne Isomere),	
[2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl]-carbaminsäure-1-methylethylester,	
1-Methyl-cyclohexyl-1-carbonsäure-(2,3-dichlor-4-hydroxy)-anilid,	
2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion und	35
1-(3,5-Dimethyl-isoxazol-4-sulfonyl)-2-chlor-6,6-difluor-[1,3]-dioxolo-[4,5-f]-benzimidazol.	
Als Beispiele für Bakterizide seien genannt:	
Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethylthiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.	
Als Beispiele für Insektizide, Akarizide und Nematizide seien genannt:	40
Abamectin, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin;	
Bacillus thuringiensis, 4-Bromo-2-(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxin, Butylpyridaben;	45
Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chloretoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clopythrin, Ciofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin;	
Deltamethrin, Demeton-M, Demeton-S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Discliphos, Dicrotophos, Diethion, Dislubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton;	50
Edifenphos, Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etriphos;	
Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropothrin, Fenpyrad, Fenpyroximmat, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flucyclouron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb;	55
HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox;	
Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isopropyl, Isoxathion, Ivermectin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron; Malathion, Mecarbam, Mevinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin;	
Naled, NC 184, Nitenpyram;	60
Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos;	
Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthroate, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxiran, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenophos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachliphos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxyfen;	
Quinalphos;	65
Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos;	
Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triara-	

DE 197 51 630 A 1

then, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb;
Vamidothion, XMC, Xylylcarb, Zetamethrin.

Als Beispiele für Herbizide seien genannt:

- Anilide, wie z. B. Difluufenican und Propanil; Arylcabonsäuren, wie z. B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram;
5 Aryloxyalkansäuren, wie z. B. 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Fluoroxypr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-al-
kansäureester, wie z. B. Diclosop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl und Quizalofop-ethyl;
Azinone, wie z. B. Chlorsidazon und Norflurazon; Carbamate, wie z. B. Chlorpropham, Desmedipharm, Phenmedipharm
und Propham; Chloracetanilide, wie z. B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und
Propachlor; Dinitroaniline, wie z. B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z. B. Acifluorfen, Bi-
10 fenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z. B. Chlortoluron, Diuron,
Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z. B. Alloxydim, Clethodirn, Cycloxydim,
Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z. B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin;
Nitrile, wie z. B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z. B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie
15 z. B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlormuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nico-
sulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarba-
mate, wie z. B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Tri-
azine, wie z. B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z. B. Hexazinon,
Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z. B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clo-
pyralid, Dilenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quin-
20 chlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

Als Beispiele für Pflanzenwuchsregulatoren seien Chlorcholinchlorid und Ethephon genannt.

Als Beispiele für Pflanzennährstoffe seien übliche anorganische oder organische Dünger zur Versorgung von Pflanzen mit Makro- und/oder Mikronährstoffen genannt.

Die erfindungsgemäßen Inklusionskomplexe enthalten einen oder mehrere agrochemische Wirkstoffe.

- 25 In den erfindungsgemäßen Inklusionskomplexen kann der molare Anteil an agrochemischen Wirkstoffen innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Pro Mol Anhydroglucose-Einheiten sind im allgemeinen 0,01 bis 1,0 Mol, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Mol an einem oder mehreren agrochemischen Wirkstoffen enthalten.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Inklusionskomplexen aus modifizierten Kohlenhydraten der Formel (I) und agrochemischen Wirkstoffen kommen als Verdünnungsmittel neben Wasser alle üblichen inerten, organischen Solventien in Betracht, die mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise verwendbar sind Alkohole, wie Methanol oder Ethanol, und außerdem Ketone, wie Aceton.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 10°C und 100°C, vorzugsweise bei Rückflußtemperatur.

- 35 Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen unter Atmosphärendruck durchgeführt. Es ist aber auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man die Ausgangskomponenten in solchen Mengen ein, daß pro Mol an Anhydroglucose-Einheit im allgemeinen 0,1 bis 1 Mol, vorzugsweise 0,15 bis 0,5 Mol an einem oder mehreren agrochemischen Wirkstoffen enthalten sind. Im einzelnen verfährt man in der Weise, daß man die Komponenten in den gewünschten Mengen in Gegenwart von Wasser sowie gegebenenfalls eines weiteren, mit Wasser mischbaren organischen Verdünnungsmittels in beliebiger Reihenfolge miteinander vermischt. Vorzugsweise geht man so vor, daß man eine wäßrige Lösung oder Suspension von modifiziertem Kohlenhydrat der Formel (I) erwärmt, dann mit einem oder mehreren agrochemischen Wirkstoffen, gegebenenfalls in einem mit Wasser mischbaren, organischen Solvens gelöst, versetzt und anschließend erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man gegebenenfalls vorhandenen überschüssigen agrochemischen Wirkstoff abfiltriert und das gewünschte Produkt dann durch Gefriertrocknung isoliert.

Die erfindungsgemäßen Inklusionskomplexe eignen sich sehr gut als Pflanzenbehandlungsmittel. Sie können in Abhängigkeit von den enthaltenen agrochemischen Wirkstoffen als Fungizide, Bakterizide, Insektizide, Akarizide, Nematizide, Herbizide, Pflanzenwuchsregulatoren oder auch zur Versorgung von Pflanzen mit Nährstoffen eingesetzt werden.

- 50 Die gute Pflanzenverträglichkeit der erfindungsgemäßen Inklusionskomplexe erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut und des Bodens.

Die erfindungsgemäßen Inklusionskomplexe können in übliche Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole und in Hüllmassen für Saatgut.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Inklusionskomplexe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylenechlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethyleketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor,

DE 197 51 630 A 1

Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z. B. Alkyarylpoliglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

5

Es können in den Formulierungen Haltmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

10

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurenährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent an Inklusionskomplexen, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gewichtsprozent.

15

Die erfindungsgemäßen Inklusionskomplexe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Inklusionskomplexe selbst oder deren Zubereitungen in den Boden einzubringen. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

20

In einer besonderen Anwendungsform können die erfindungsgemäßen Inklusionskomplexe zum Einbringen von agrochemischen Stoffen in den Boden eingesetzt werden. Sie werden dazu als Depot-Zubereitungen in der Nähe der Wurzeln der zu behandelnden Pflanzen, z. B. in Form von Mehlen, Stäuben oder Granulaten in die Erde eingearbeitet oder als Stäbe, Kugeln, Tabletten oder andere Formkörper in die Erde gesteckt.

25

Die erfindungsgemäßen Inklusionskomplexe können auch zur Behandlung einzelner Pflanzen wie z. B. Bäumen, eingesetzt werden. Sie werden dafür bevorzugt in Form geeigneter Formkörper, wie Stäben, Tabletten, Platten, Folien, Fliesen, Geweben, Streifen, Nieten, Nägeln, Klammern, Stiften, Nadeln, Hohlnägeln oder Drähten, in den Saftstrom der Pflanzen eingebracht. Die Formkörper werden dazu entweder in entsprechend hergestellte Hohlräume in die Pflanze eingebracht oder einfach in das Pflanzengewebe gedrückt, gepresst oder geschlagen. Sie können auch unter sorgfältig gelöste Rinde oder Pflanzenteile geschoben werden, wobei die Rinde oder die Pflanzenteile anschließend wieder zur Abdeckung dienen.

30

Die erfindungsgemäßen Inklusionskomplexe lassen sich auch zur Herstellung transcuticulärer Formulierungen verwenden. Dazu werden sie in Form von Anstrichen, filmbildenden Pasten, Filmen, Folien oder Pflastern auf die Pflanzenoberfläche ausgebracht.

35

In einer bevorzugten Anwendungsform können die erfindungsgemäßen Inklusionskomplexe auch in Form von Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen in den Saftstrom von Pflanzen, z. B. durch Injektion, eingebracht werden.

Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen Inklusionskomplexen kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach den jeweiligen agrochemischen Wirkstoffen und nach deren Gehalt in den Inklusionskomplexen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

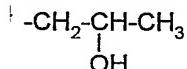
40

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

Eine Lösung von 7,9 g einer aus Markerbsen gewonnenen Amylose der Formel (I), in der m durchschnittlich für 900 steht und 8% der Reste R¹, R² und R³ für

45



50

stehen,

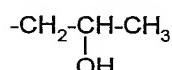
in 79 ml Wasser wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit 5,5 g Bitertanol versetzt. Das entstehende Gemisch wird zunächst 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt, dann unter Rühren langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend noch 48 Stunden bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch filtriert, und das Filtrat wird gefriergetrocknet. Man erhält auf diese Weise 7,2 g eines Inklusionskomplexes aus der obengenannten modifizierten Amylose und Bitertanol. Der Gehalt an Bitertanol in diesem Produkt beträgt 0,15 Gew.-%.

55

Beispiel 2

60

Ein Gemisch aus 8,0 g einer aus Markerbsen gewonnenen Amylose der Formel (I), in der m durchschnittlich für 900 steht und 8% der Reste R¹, R² und R³ für



65

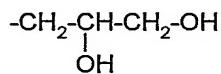
stehen,

DE 197 51 630 A 1

in 60 ml Wasser wird unter Rühren auf 70°C erwärmt und dann heiß filtriert. Das Filtrat wird bei 50°C unter Rühren mit 5,0 g Tebuconazole versetzt. Das entstehende Gemisch wird zunächst 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt, dann unter Rühren langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend 24 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Danach wird das Reaktionsgemisch filtriert, und das Filtrat wird gefriergetrocknet. Man erhält auf diese Weise 6,5 g eines Inklusionskomplexes aus der obengenannten modifizierten Stärke und Tebuconazole. Der Gehalt an Tebuconazole in diesem Produkt beträgt 0,12 Gew.-%.

Beispiel 3

- 10 Ein Gemisch aus 7,0 g einer aus Markerbsen gewonnenen Amylose der Formel (I), in der m durchschnittlich für 900 steht und 7% der Reste R¹, R² und R³ für



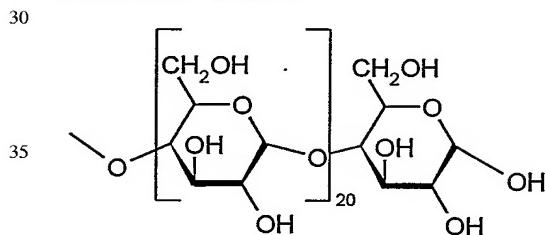
stehen,

in 60 ml Wasser wird unter Rühren bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 4,0 g Transfluthrin in 40 ml Ethanol versetzt. Das entstehende Gemisch wird zunächst 10 Minuten unter Rückfluß erhitzt, dann unter Rühren langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend 96 Stunden bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch filtriert, und das Filtrat wird gefriergetrocknet. Man erhält auf diese Weise 5,4 g eines Inklusionskomplexes aus der obengenannten modifizierten Amylose und Transfluthrin. Der Gehalt an Transfluthrin in diesem Produkt beträgt 0,4 Gew.-%.

25

Beispiel 4

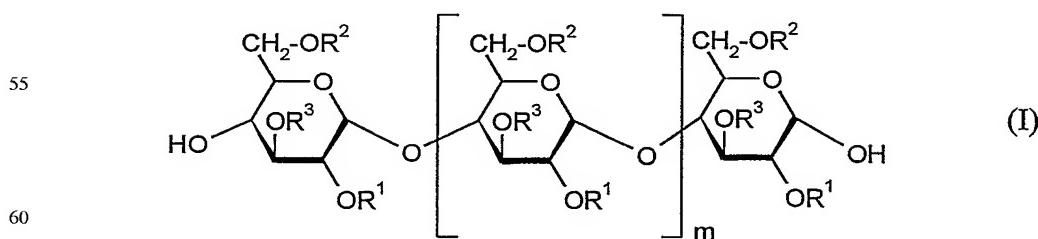
- Ein Gemisch aus 10,0 g eines aus Kartoffeln gewonnenen Maltodextrins der Formel (I), in der m durchschnittlich für 50 steht und ein Teil der R²-Reste für



in 70 ml Wasser wird unter Rühren bei Raumtemperatur mit 5,0 g [2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]amino]-carbonyl]-propyl]-carbaminsäure-1-methylethylester als fungizidem Wirkstoff versetzt. Das entstehende Gemisch wird zunächst 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt, dann unter Rühren langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird gefriergetrocknet. Man erhält auf diese Weise 8,6 g eines Inklusionskomplexes aus dem obengenannten modifizierten Maltodextrin und dem oben erwähnten fungizidem Wirkstoff. Der Gehalt an dem fungizidem Wirkstoff in dem Produkt beträgt 1,4 Gew.-%.

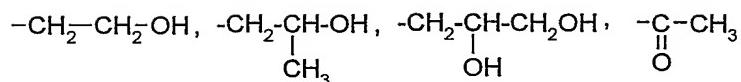
Patentansprüche

- 50 1. Inklusionskomplexe aus
A) modifizierten Kohlenhydraten der Formel



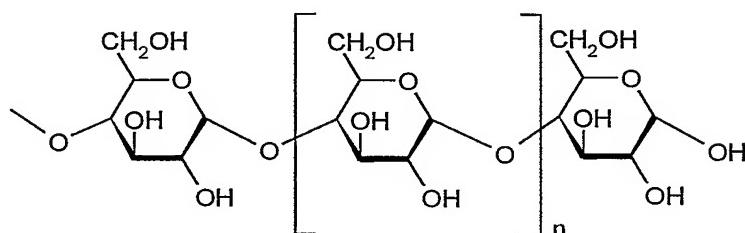
in welcher
R¹, R² und R³ für Wasserstoff oder einen Rest der Formel

65



5

oder

 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ stehen und R^2 auch für eine Glucosekette der Formel

10

15

stehen kann, worin

20

n für ganze Zahlen von 0 bis 500 steht,

wobei aber mindestens einer der Reste R^1 , R^2 und R^3 pro Kette nicht für Wasserstoff steht,

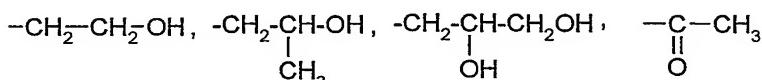
m für ganze Zahlen von 10 bis 10 000 steht,

und

B) agrochemischen Wirkstoffen.

25

2. Inklusionskomplexe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als modifizierte Kohlenhydrate Verbindungen der Formel (I) enthalten sind, in denen
 R^1 , R^2 und R^3 für Wasserstoff oder einen Rest der Formel

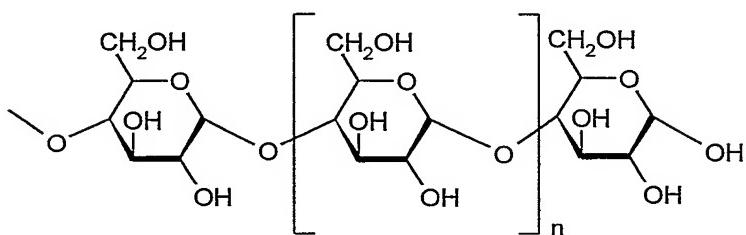


30

oder

 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ stehen und

35

 R^2 auch für eine Glucosekette der Formel

40

45

stehen kann, worin

n für ganze Zahlen von 0 bis 500 steht,

50

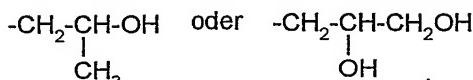
wobei aber mindestens einer der Reste R^1 , R^2 und R^3 pro Kette nicht für Wasserstoff steht,

und

m für ganze Zahlen von 100 bis 10.000 steht.

3. Inklusionskomplexe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als modifizierte Kohlenhydrate Amylosen der Formel (I) enthalten sind, in denen
 R^1 , R^2 und R^3 für Wasserstoff oder einen Rest der Formel

55

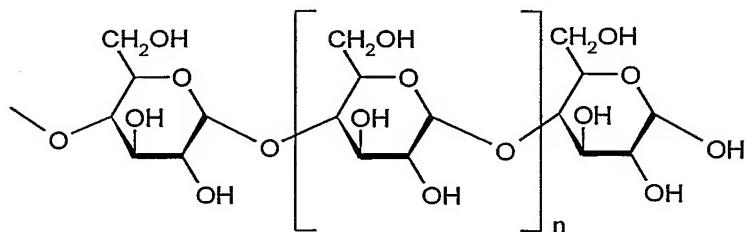


60

stehen und

 R^2 auch für eine Glucosekette der Formel

65

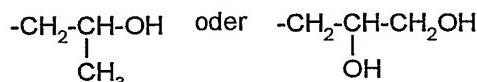


stehen kann, worin

n für ganze Zahlen von 0 bis 500 steht,
wobei aber mindestens einer der Reste R¹, R² und R³ pro Kette nicht für Wasserstoff steht,
und

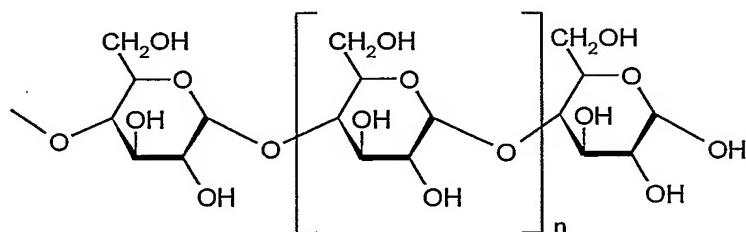
15 m für ganze Zahlen von 500 bis 5 000 steht.

4. Inklusionskomplexe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als modifizierte Kohlenhydrate Maltodextrine der Formel (I) enthalten sind, in denen
R¹, R² und R³ für Wasserstoff oder einen Rest der Formel



25 stehen und

R² auch für eine Glucosekette der Formel



stehen kann, worin

n für ganze Zahlen von 0 bis 500 steht,
wobei aber mindestens einer der Reste R¹, R² und R³ pro Kette nicht für Wasserstoff steht,
m für ganze Zahlen von 10 bis 1 000 steht.

40 5. Inklusionskomplexe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Fungizide, Bakterizide, Insektizide, Akarizide, Nematizide, Herbizide, Pflanzenwuchsregulatoren und/oder Pflanzennährstoffe als agrochemische Wirkstoffe enthalten sind.

6. Verfahren zur Herstellung von Inklusionskomplexen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

- 45
- modifizierte Kohlenhydrate der Formel (I)
 - mit agrochemischen Wirkstoffen

in Gegenwart von Wasser und gegebenenfalls in Gegenwart eines mit Wasser mischbaren organischen Verdünnungsmittels umsetzt.

50 7. Pflanzenbehandlungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Inklusionskomplex gemäß Anspruch 1 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.

8. Verwendung von Inklusionskomplexen gemäß Anspruch 1 zur Behandlung von Pflanzen.

9. Verfahren zur Behandlung von Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man Inklusionskomplexe gemäß Anspruch 1 auf die Pflanzen und/oder deren Lebensraum aus bringt.

55 10. Verfahren zur Herstellung von Pflanzenbehandlungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Inklusionskomplexe gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.